



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B05D 7/16, C09D 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/12899 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. September 1991 (05.09.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00110 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 1991 (21.01.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 05 961.8 26. Februar 1990 (26.02.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); Max-Winkelmann-Straße 80, D-4400 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WEGNER, Egon (DE/DE); Eickenbecker Straße 53, D-4406 Drensteinfurt 3 (DE). POTH, Ulrich (DE/DE); Albachtener Straße 97 d, D-4400 Münster (DE). GROSS, Lutz-Werner (DE/DE); Josef Paris Straße 6, D-4358 Haltern (DE). WEIDEMEIER, Klaus (DE/DE); Liebigweg 9a, D-4400 Münster (DE).		(74) Anwalt: LEIFERT, Elmar; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 6123, D-4400 Münster (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR LACQUERING VEHICLE BODIES AND AQUEOUS LACQUERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR LACKIERUNG VON FAHRZEUGKAROSSERIEN UND WÄSSRIGE LACKE (57) Abstract <p>The invention relates to a process for lacquering vehicle bodies, in which an aqueous lacquer is used as a stone-resistant intermediate coat and/or filler. The aqueous lacquer contains a binder consisting of a combination of a water-dilutable polyurethane resin, a water-dilutable polyester resin and an aminoplastic resin.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien, bei dem als Steinschlagzwischengrund und/oder Füller ein wässriger Lack eingesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination aus einem wasserverdünnbaren Polyurethanharz, einem wasserverdünnbaren Polyesterharz und einem Aminoplastharz enthält.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

1

5

10

Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien und
wäßrige Lacke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Lackierung von Fahrzeug-, insbesondere Automobilkarosserien, bei dem

15 (1) ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird

(2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund appliziert und separat oder zusammen mit der in Stufe (3) aufgetragenen Füllerschicht eingebrannt wird

20

(3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und

(4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung appliziert und eingebrannt wird.

25

Die Erfindung betrifft auch einen wäßrigen Lack.

Das oben beschriebene Lackierverfahren ist dem Fachmann gut bekannt. Die Füllerschicht hat insbesondere die Aufgabe, Unebenheiten auszufüllen und abzudecken, um den Untergrund für den nachfolgenden Decklack zu egalisieren. Je besser diese Ausfüllung und Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes ist, desto besser ist die optische Qualität der Gesamtlackierung. Neben der optischen Qualität sind auch wichtige mechanisch-technologische Eigenschaften der Gesamtlackierung, wie z.B. Korrosionsschutz und vor allem die Resistenz gegen

30

35

1

Steinschlag und andere mechanische Angriffe ganz
entscheidend von der Qualität der Füllerschicht und
- falls vorhanden - Steinschlagzwischengrundsicht
abhängig.

5

10

Bislang werden ganz überwiegend Einbrennlacke auf Basis
organischer Lösemittel zur Herstellung der Füller- und
Steinschlagzwischengrundsichten eingesetzt.

Die Lackindustrie ist aus ökonomischen und ökologischen
Gründen bestrebt, Lacke auf Basis organischer Lösemittel
durch wäßrige Lacke zu ersetzen.

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wäßrige Lacke
bereitzustellen, die geeignet sind, in dem oben be-
schriebenen Verfahren zur Herstellung von Füller- bzw.
Steinschlagzwischengrundsichten verwendet zu werden.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Bereit-
stellung von wäßrigen Lacken, die als Bindemittel eine
Kombination aus

25

(A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Poly-
urethanharzes

(B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyester-
harzes und

30

(C) 8 bis 35 Gew.-% eines Aminoplastharzes

35

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) +
(B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente (A)
eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Mo-
lekulargewicht von 4000 bis 25000 aufweist und herstell-
bar ist, indem

1

(a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem
zahlenmittleren Molekulargewicht von
400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

(b) ein Polyisocyanat, oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten

10

(c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls

15

(d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400 oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

20

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem

25

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

30

35

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

1

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure, oder
5 ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in
10 einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen

15 miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen ((i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise
20 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

25 Die mit den erfindungsgemäßen Lacken hergestellten Füller- bzw. Steinschlagzwischengrundsichten zeichnen sich durch eine sehr gute Steinschlagbeständigkeit (insbesondere bei tiefen Temperaturen), hohe Elastizität, gute Haftung nach Schweißwasserbelastung und gute
30 Schleiffähigkeit aus. Die erfindungsgemäßen Lacke eignen sich außerdem überraschenderweise sehr gut zur Herstellung von Grundierungen auf Aluminium.

Die Komponente (A) kann aus (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) nach den dem Fachmann gut bekannten Methoden der Polyurethanchemie hergestellt werden (vgl. z.B.
35 US-PS-4,719,132, DE-OS-36 28 124, EP-A-89 497, EP-A-256 540 und WO 87/03829). Als Komponente (a) können

1

gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polyetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel $H(-O-(CHR^1)_n-)_mOH$, wobei R^1 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, $n = 2$ bis 6 , bevorzugt 3 bis 4 und $m = 2$ bis 100 , bevorzugt 5 bis 50 ist. Als Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole, wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen. Die bevorzugten Polyetherdiole sind Poly(oxypropylen)glykole im Molmassenbereich M_n von 400 bis 3000 . Polyesterdiole werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxycarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder Polycarbonsäure mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden. Die Dicarbonsäuren und Diole können lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren oder Diole sein. Die zur Herstellung der Polyester verwendeten Diole bestehen beispielsweise aus Alkylenglykolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol und anderen Diolen, wie Dimethylolcyclohexan. Es können jedoch auch kleine Mengen an Polyolen, wie Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, zugesetzt werden. Die Säurekomponente des Polyesters besteht in erster Linie aus niedermolekularen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit 2 bis 30 , bevorzugt 4 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Säuren sind beispielsweise o-Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Cyclohexan-

1 dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Hexachlorheptandicarbonsäure, Tetrachlorphthalsäure
5 und/oder dimerisierte Fettsäuren. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit diese existieren, verwendet werden. Bei der Bildung von Polyesterpolyolen können auch kleinere Mengen an Carbonsäuren mit 3 oder mehr Carboxylgruppen, beispielsweise Trimellithsäureanhydrid oder das Addukt von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren anwesend sein.
10

Es können auch Polyesterdiole eingesetzt werden, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von endständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $(-\text{CO}-(\text{CHR}^2)_n-\text{CH}_2-\text{O})$ aus.
15 Hierbei ist n bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^2 Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest.
20 Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprinsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.
25

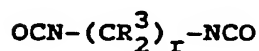
Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Dimethylolcyclohexan gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldi-alkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden.
30
35

1

Als höhermolekulare Dirole eignen sich auch Polylactam-
dirole, die durch Reaktion von beispielsweise ϵ -Caprolac-
tam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

Als Komponente (b) können aliphatische und/oder cyclo-
aliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate einge-
setzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocya-
nate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat,
Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendi-
isocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt.

Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultravio-
lettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate
Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele
hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiiso-
cyanat, sowie Hydrierungsprodukte der aromatischen Di-
isocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclo-
hexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.
Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis
8 ist und R^3 , das gleich oder verschieden sein kann,
Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8
C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen darstellt. Bei-
spiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethy-
lendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylen-
diisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocya-
nat, Dimethylethylendiisocyanat, Methyltrimethylendi-
isocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders be-
vorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat und
Dicyclohexylmethandiisocyanat.

1

Die Komponente (b) muß hinsichtlich der Funktionalität der Polyisocyanate so zusammengesetzt sein, daß kein vernetztes Polyurethanharz erhalten wird. Die Komponente (b) kann neben Diisocyanaten auch einen Anteil an Polyisocyanaten mit Funktionalitäten über zwei - wie z.B. Triisocyanate - enthalten.

10 Als Triisocyanate haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Hierzu gehören beispielsweise das Biuret von Hexamethyldiisocyanat und Wasser, das Isocyanurat des Hexamethyldiisocyanats oder das Addukt von Isophorondiisocyanat an Trimethylolpropan. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Um die Wasserverdünnbarkeit der eingesetzten Polyurethanharze zu gewährleisten, müssen zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingebaut werden. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen sorgen nach ihrer Neutralisation dafür, daß das Polyurethanharz in Wasser stabil dispergiert werden kann. Das Polyurethanharz (A) soll eine Säurezahl von 10 bis 60, vorzugsweise 20 bis 35 aufweisen. Aus der Säurezahl kann die in die Polyurethanmoleküle einzuführende Menge an zur Anionenbildung befähigten Gruppen berechnet werden.

Die Einführung von zur Anionenbildung befähigten Gruppen in die Polyurethanmoleküle erfolgt über den Einbau von Verbindungen (c) in die Polyurethanmoleküle, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten.

1

Als Komponente (c) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Als Komponente (c) können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten an α -ständigen Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Komponente (c) sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die α,α -Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel $R^4-C(CH_2OH)_2COOH$, wobei R^4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht.

25

Beispiele für solche Verbindungen sind 2,2-Dimethylol-essigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise α,δ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diamino-diphenylethersulfonsäure.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze (A) können gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400,

1

oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen hergestellt werden (Komponente (d)). Der Einsatz der Komponente (d) führt zur Molekulargewichtserhöhung der Polyurethanharze. Als Komponente (d) können beispielsweise Polyole mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen je Molekül, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden.

Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponenten (a) und (d) eingesetzt. Als Komponente (d) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Menthandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine, wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-2,5,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (d) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen

1

im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden.

5

Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylenetriamin und Dibutylenetriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

10

Die Herstellung der Komponente (A) gehört zum Stand der Technik und wird z.B. in der US-PS-4,719,132, DE-OS-3628124, EP-A-89497, EP-A-256540 und WO 87/03829 ausführlich beschrieben.

15

Die Komponente (B) ist ein wasserverdünnbares Polyesterharz mit einer Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45 und einer Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 und ist herstellbar, indem

20

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein können, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt werden oder Gemische aus solchen organischen Verbindungen

25

(ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus cyclischen Dicarbonsäuren

30

(iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren

35

1

(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und

5

(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol, oder ein Gemisch aus solchen Polyolen,

10

miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.

15

20

Die Umsetzung der Komponenten (i), (ii), (iii), (iv) und (v) erfolgt nach allgemein gut bekannten Methoden der Polyesterchemie. Die Reaktionstemperatur sollte zweckmäßigerweise bei 140 bis 240, vorzugsweise 180 bis 220°C liegen. In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, die Veresterungsreaktion zu katalysieren. Beispiele für brauchbare Katalysatoren sind Tetrabutyltitanat, Zinkoctoat, Zinnoctoat, Dibutylzinnoxid, organische Salze des Dibutylzinnoxids usw..

25

30

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterharze werden hergestellt, indem die Carbonsäurekomponente und die Polyolkomponente in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7, die Komponenten (i) + (ii) und (iii) in einem molaren Verhältnis von 50 : 50 bis 100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 und die Komponenten (iv) und (v) in einem molaren Verhältnis von 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 eingesetzt werden. Die Carbonsäure-

35

1

komponente besteht aus den Komponenten (i), (ii) und gegebenenfalls (iii). Die Polyolkomponente besteht aus der Komponente (iv) und gegebenenfalls (v). (i) + (ii) steht für die Summe aus eingesetzter Menge an Komponente (i) und eingesetzter Menge an Komponente (ii). Analoges gilt für (i) + (ii) + (iii) und (iv) + (v).

10

Die Komponente (i) darf nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß keine gelierten Polyesterharze erhalten werden. Die Menge an einzusetzender Komponente (i) kann aus der zu erreichenden Säurezahl leicht errechnet werden, wobei postuliert wird, daß die freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen. Die Tatsache, daß nicht alle freien Carboxylgruppen aus der Komponente (i) stammen müssen, ist bei der Berechnung der Menge an einzusetzender Komponente (i) zu ignorieren.

20

Als Komponente (i) können beispielsweise Polycarbonsäuren wie z.B. Tetracarbonsäuren und Tricarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Monohydroxydicarbonsäuren und Dihydroxymonocarbonsäuren, Aminosäuren und die Anhydride dieser Säuren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Trimesinsäure (Benzol-1,3,5-tricarbonsäure), Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Glycerinsäure, Äpfelsäure, Dimethylolpropionsäure, Weinsäure, Zitronensäure und die Anhydride dieser Säuren. Addukte von Maleinsäureanhydrid an ungesättigte Fettsäuren und ungesättigte Harzsäuren können auch als (i) Komponente eingesetzt werden. Als Komponente (i) wird vorzugsweise Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromellithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt. Als Komponente (i) können selbstverständlich auch Mischungen aus den oben genannten Säuren eingesetzt werden. Als Komponente (ii) kann prinzipiell jede cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäure mit 5 bis 30, vorzugsweise 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren

35

1

bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare Dicarbonsäuren werden Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,4 Cyclohexandicarbonsäure, Dicyclopentadiendicarbonsäure und Endomethylen-tetrahydrophthalsäure sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Orthophthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iii) kann prinzipiell jede lineare oder verzweigte aliphatische Dicarbonsäure mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül oder ein Anhydrid dieser Dicarbonsäuren oder ein Gemisch aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare aliphatische Dicarbonsäuren werden Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und dimerisierte Fettsäuren sowie deren Anhydride genannt. Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, dimerisierte Fettsäuren, deren Anhydride oder Gemische aus diesen Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden eingesetzt.

Als Komponente (iv) kann prinzipiell jedes Polyol mit 4 bis 40, vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist. Es können auch Gemische solcher Polyole eingesetzt werden. Als (iv) Komponente sind beispielsweise Verbindungen einsetzbar, die mindestens ein Molekülfragment der allgemeinen Formel $-C(R^1R^2)-CH_2OH$ enthalten, wobei R^1 und R^2 für aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20, vorzugsweise

1

1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen. Als Beispiele für solche Verbindungen werden Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, 2-Methyl-2-propylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3, 2-Ethyl-2-phenylpropandiol 1,3, 2,2,4 Trimethylpentandiol 1,5, 2,2,5 Trimethylhexandiol 1,6 und Hydroxypivalinsäureneopentylglycolester genannt. Als Beispiel für eine Verbindung in der mindestens ein α -C-Atom Glied in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist wird Dimethylolcyclohexan genannt. Als Komponente (iv) werden vorzugsweise Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Dimethylolcyclohexan und 2-Ethyl-2-butylpropandiol 1,3 eingesetzt.

15

Als Komponente (v) können prinzipiell alle von (iv) verschiedenen Polyole mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen im Molekül, sowie Mischungen solcher Polyole eingesetzt werden. Als Beispiele für geeignete Polyole werden Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Butandiol 1,4, Hexandiol 1,6, Diethylenglykol und Dipropylenglykol genannt.

20

Zur Neutralisation der Komponenten (A) und (B) können Ammoniak und/oder Amine (insbesondere Alkylamine), Aminoalkohole und cyclische Amine, wie Di- und Triethylamin, Dimethylaminoethanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, N-Alkylmorpholin, eingesetzt werden. Für die Neutralisation werden leicht flüchtige Amine bevorzugt.

30

Die Komponente (C) ist ein Aminoplastharz. Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Aminoplastharze sind Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in

35

1

der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Als Komponente (C) werden vorzugsweise wasserverdünnbare Aminoplastharze, insbesondere wasserverdünnbare Melamin-Formaldehydharze eingesetzt.

5

Die erfindungsgemäßen Lacke können neben der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) alle beliebigen in der Lacktechnologie an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmittel, wie organische Lösemittel, Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel usw., enthalten. Der Fachmann kann mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) mit Hilfe seines Fachwissens problemlos wäßrige Einbrennlacke formulieren, die als Steinschlagzwischengrund und/oder als Füller eingesetzt werden können. Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Kombination aus (A), (B) und (C) können aber auch wäßrige Lacke hergestellt werden, die für andere Anwendungszwecke geeignet sind.

20

Die erfindungsgemäßen Lacke können nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Spritzen, Streichen, Tauchen, Fluten, Rakeln oder Walzen auf beliebige Substrate, wie z.B. Metalle, Kunststoffe, Holz oder Glas, appliziert werden. Die zu lackierenden Substrate können mit geeigneten Grundierungen versehen sein.

25

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

30

1. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Polyurethanharze

35

1

1.1 Polyurethandispersion I

- 5 796 g eines hydroxylterminierten Polyesters (Säurezahl 5 mg KOH/g) auf Basis Neopentylglykol (1,00 mol), Hexandiol-1,6 (1,89 mol) und Adipinsäure (1,93 mol) werden zusammen mit 113,9 g Dimethylolpropionsäure, 742,5 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und 1101,8 g Methyl-
10 ethylketon unter Rühren auf 82°C erhitzt. Bei einem NCO-Gehalt, bezogen auf Reaktionsmischung von 1,44 %, werden 76,0 g Trimethylolpropan zugegeben. Diese Reaktionslösung wird so lange bei 82°C gehalten, bis ein
15 NCO-Gehalt von 0,0 % erreicht ist oder die Viskosität (Platte/Kegel-Viskosimeter) einer Probe (1 : 1 verdünnt mit N-Methylpyrrolidon) größer als 11 dPas ist. Zur Beseitigung eventuell vorhandener Rest-NCO-Gruppen wird nach Zugabe von 12 g Ethanol eine Stunde bei 82°C gehalten. Anschließend versetzt man mit 66,1 g Dimethylethanolamin und dispergiert in 3555 g deionisiertem Wasser.
20 Nach dem Entfernen des Methylethylketons durch Vakuumdestillation wird mit 138,3 g Butyldiglykol versetzt und filtriert. Die resultierende feinteilige Dispersion weist einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen
25 pH-Wert von 7.5 auf.

1.2 Polyurethandispersion II

- 30 Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 1250 g eines Polyesters (Säurezahl 5 mg KOH/g) auf Basis Adipinsäure (1,00 mol), Tetrahydrophthalsäureanhydrid (1,00 mol), Hexandiol-1,6 (1,08 mol) und Neopentylglykol (1,30 mol), 140,4 g Dimethylolpropionsäure, 55,5 g Neopentylglykol, 547,0 g 2,4-Toluylendiisocyanat/2,6-Toluylendiisocyanat (80 : 20), 1.330 g Methylethylketon, 105,0 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,33 %, bezogen auf Reaktionslösung), 14,4 g Ethanol, 82,5 g

1

Dimethylethanolamin, 4.895,1 g deionisiertes Wasser und 167,8 g Butyldiglykol. Die resultierende Polyurethandispersion weist nach dem Entfernen des Methyl-ethylketons einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 7,6 auf.

1.3 Polyurethandispersion III

10 Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 541,4 g eines Polyesters (Säurezahl 3,5 mg KOH/g) auf Basis einer polymeren technischen Fettsäure (Dimerengehalt mindestens 98 Gew.-%, Trimerengehalt höchstens 2%-Gew.)
15 (1,00 mol), Isophthalsäure (1,01 mol) und Hexandiol-1,6 (2,64 mol), 44,2 g Dimethylolpropionsäure, 7,2 g Neopentylglykol, 202,8 g Isophorondiisocyanat, 399,4 g Methyl-ethylketon, 24,9 g Trimethylolpropan (bei einem NCO-Gehalt von 1,10 % bezogen auf Reaktionslösung), 5,7 g
20 Ethanol, 24,6 g Dimethylethanolamin, 1.914,5 g deionisiertes Wasser und 65,6 g Butyldiglykol. Es resultiert eine Polyurethandispersion mit einem nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einem pH-Wert von 8.0.

25 1.4 Polyurethandispersion IV

Analog der Vorschrift zur Herstellung der Polyurethandispersion I werden folgende Komponenten eingesetzt: 1.210,9 g Polyester (siehe Beispiel Polyurethandispersion I), 195,3 g Dimethylolpropionsäure, 1.145,4 g
30 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1700 g Methyl-ethylketon. Anstelle von Trimethylolpropan werden bei einem NCO-Gehalt von 1,44 %, bezogen auf Reaktionsgemisch, 403 g Methyl-ethylketon und 1.705,4 g eines Polyesters (Säurezahl 30,5 mg KOH/g) auf Basis von Neopentylglykol (1,25 mol), Hexandiol-1,6 (1,00 mol), Tri-
35 methylolpropan (2,25 mol), Tetrahydrophthalsäure (2,50 mol) und Adipinsäure (1,75 mol) zugegeben. Sobald

1

keine freien NCO-Gruppen mehr nachweisbar sind, wird mit 170,0 g Dimethylethanolamin neutralisiert, in 9.933,0 g deionisiertem Wasser dispergiert, im Vakuum das Methyl-ethylketon abdestilliert und mit 340,6 g Butyldiglykol versetzt.

5

Die feinteilige Dispersion hat einen nichtflüchtigen Anteil von 30 % und einen pH-Wert von 8,0.

10

2. Herstellung erfindungsgemäß eingesetzter Polyesterharze

2.1 Polyesterharz I

15

In einen 2 l Reaktionsbehälter mit indirekter Beheizung über einen Ölumlaufthermostat, ausgestattet mit einem Ankerrührer und einem Rührmotor mit einem Stufengetriebe, einer Füllkörperkolonne, einem Kondensator und einer Destillatvorlage und Temperaturmessung im Reaktor und am Kolonnenkopf werden 290,6 g Dipropylenglykol, 236,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 415,4 g Isophthalsäure eingewogen und schnell auf 170°C aufgeheizt. Die Temperatur wird dann innerhalb von 7 Stunden auf 220°C so gesteigert, daß die Kolonnenkopftemperatur 103°C nicht

20

25

übersteigt. Es wird dann bei 220°C verestert bis eine Säurezahl von 10,3 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 125 mPa.s erreicht sind. Es wird dann auf 150°C abgekühlt und

30

160,1 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben und wieder vorsichtig auf 180°C aufgeheizt. Es wird verestert bis zu einer Säurezahl von 54,3 und einer Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 50 %ig in 2-Butoxyethanol) von 185 mPa.s. Es wird dann stark abgekühlt und unter 140°C mit 111,1 g 2-Butoxyethanol angelöst und mit 68,9 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol teilneutralisiert und weiter auf 90°C g kühlt. Die Lösung wird dann in ein Rühr-

35

1

gefäß abgelassen und mit vier Portionen deionisiertem Wasser auf einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz (gemessen an einer Probe von ca. 1 g und einer Abdunstung von 60 min. bei 130°C in einem Umlufttrockenschrank) von 40,0 % verdünnt. Es resultiert eine kolloidale Lösung mit 0,65 meq an Base, berechnet auf 100 g Substanz.

2.2 Polyesterharz II

In der oben beschriebenen Apparatur werden eingewogen 498,0 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 203,0 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 181,0 g Isophthalsäure. Es wird verfahren wie bei der Herstellung von Polyesterharz I und verestert auf eine Säurezahl von 17,7 und eine Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 115 mPa.s. Es wird abgekühlt wie bei der Herstellung von Polyesterharz I und es werden 228,0 g Trimellithsäureanhydrid zugegeben, erneut aufgeheizt und verestert bis zu einer Säurezahl von 57,3 und einer Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23°C an einer Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von 1760 mPa.s. Es wird mit 120 g 2-Butoxyethanol angelöst, wie bei der Herstellung des Polyesterharzes I mit 55,0 g 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol neutralisiert und mit deionisiertem Wasser und weiterem 2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol auf einen pH-Wert von 7,20 und einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 % eingestellt.

2.3 Polyesterharz III

Es wird verfahren wie bei der Herstellung des Polyesterharzes I. Für die erste Reaktionsstufe werden eingewogen: 203,9 g 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 400,0 g eines Esters aus 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 2,2-Dimethyl-3-hydroxipropionsäure und 325,5 g Isophthalsäure.

21

- 1 Es wird auf eine Säurezahl von 13,3 und eine Viskosität
(gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei 23° an ei-
6 ner Lösung des Polyesters 60 %ig in 2-Butoxyethanol) von
110 mPa.s gekocht. Die Zugabe von Trimellithsäureanhy-
drid beträgt 161,4 g. Es wird in der zweiten Reaktions-
stufe verestert auf eine Säurezahl von 32,6 und eine
10 Viskosität (gemessen im ICI-Platte/Kegel-Viskosimeter bei
23°C an einer Lösung des Polyesters 50 %ig in 2-Butoxy-
ethanol) von 250 mPa.s. Es wird abgekühlt und mit
2-(2-Butoxy-ethoxy)-ethanol auf einen Anteil an nicht-
flüchtiger Substanz von 85,0 % angelöst, dann werden mit
2-(N,N-Dimethylamino)-ethanol 80 % der aus der Säurezahl
15 zu berechnenden Carboxylgruppen neutralisiert und
schließlich wird, wie oben beschrieben, mit Wasser auf
einen Gehalt an nichtflüchtiger Substanz von 40,0 % ver-
dünnt.

3. Herstellung erfindungsgemäßer Lacke

- 20 Gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Gewichtsteilen werden
die oben beschriebenen wäßrigen Polyesterdispersionen
mit entionisiertem Wasser, mit einer Lösung eines unge-
25 delsüblichen Antischaummittels auf Basis eines unge-
sättigten verzweigten Diols, gelöst in Ethylenglykol,
sowie N,N-Dimethylethanolamin versetzt und mit nachbe-
handeltem Titandioxid vom Rutiltyp und handelsüblichem,
30 feinteiligem Bariumsulfat, oberflächenbehandeltem Talkum
und einem handelsüblichen Flammruß angepastet. Diese
Mischungen werden in eine diskontinuierliche Laborsand-
mühle gefüllt und dispergiert, bis eine Feinheit von
max. 12 µm im Grindometer nach Hegmann erreicht ist.
Aus den Dispergiermischungen werden dann unter Zusatz
35 der oben beschriebenen Polyurethandispersionen, niedrig
molekularem, mit Methanol hochverethertem Melaminharz,
einem handelsüblichen Verlaufsmittel auf Basis eines
wasserverdünnbaren Acrylatharzes, Glykolethern und wei-
terem deionisiertem Wasser nach allgemein bekannten

1

Methoden die erfindungsgemäßen Lacke 1 bis 7 erhalten
(vgl. Tabelle 1).

5

Tabelle 1

10

Lack

		1	2	3	4	5	6	7
	Polyester I	17,5	17,5	17,5	17,5	-	-	17,5
	Polyester II	-	-	-	-	17,5	-	-
15	Polyester III	-	-	-	-	-	17,5	-
	deionisiertes Wasser	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	3,5
	N,N,-Dimethylethanolamin	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Titandioxid	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
	Bariumsulfat	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
20	Talkum 1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
	Flammruß 0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
	Antischaummittel	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Dispergiermischung	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	47,7	46,7
25	Polyurethandispersion I	46,7	-	-	-	46,7	46,7	46,7
	Polyurethandispersion II	-	46,7	-	-	-	-	-
	Polyurethandispersion III	-	-	46,7	-	-	-	-
	Polyurethandispersion IV	-	-	-	46,7	-	-	-
30	Melaminharz (Cymel 301) ¹⁾	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,8
	Butyldiglykol	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	-
	Butylglykol	-	-	-	-	-	-	1,8
	Verlaufsmittel	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	deionisiertes Wasser	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
35		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

1) Handelsprodukt der American Cyanamid Company

1

4. Applikation der erfindungsgemäßen Lacke als Füller

5

Die Lacke 1 bis 6 wurden mit deionisiertem Wasser auf eine Viskosität von 25 s, gemessen im Auslaufbecher nach DIN 4 bei 20°C, eingestellt und mit einer Fließbecherpistole (Düsenöffnung 1,2 mm; Luftdruck 4,5 bar) in zwei Kreuzgängen mit 1 Minute Zwischenablüßzeit auf mit einem Elektrotacklack gemäß Beispiel 6 der DE-OS-2701002 beschichtete phosphatierte Stahlbleche gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttemperatur von 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 60 %. Die gespritzten Tafeln wurden 10 min bei 23°C und anschließend 10 min. bei 80°C in einem Umluftofen abgelüftet und dann 20 min bei 160°C in einem Umluftofen eingebrannt, abgekühlt und beurteilt. Die erhaltenen Lackierungen zeigten einen sehr guten Verlauf, deckten die Struktur der Elektrotacklackierung sehr gut ab und zeigten eine gute Zwischenhaftung zur Elektrotacklackgrundierung. Die Lacke wurden auch elektrostatisch appliziert. Dabei wurde hier mit einer Esta-Behr-Anlage mit einer Glocke TOS 300/5/8, einem Abstand von 30 cm und einer Drehzahl von 30000 Umdrehungen pro Minute bei einer relativen Luftfeuchte von 40 - 70 % gearbeitet.

25

Nach dem Abkühlen wurden die Tafeln dann zusätzlich mit einem lösungsmittelhaltigen weißen Einbrenndecklack auf Basis eines Alkydharzes mit gesättigten und ungesättigten Fettsäuren (Säurezahl 12, OH-Zahl 110) in Kombination mit einem mittelmolekularen, teilweise mit n-Butanol veretherten Melaminharz (Verhältnis 2 : 1), pigmentiert mit einem nachbehandelten Titandioxid vom Rutiltyp (PVK 21 %) und mit Lösungsmitteln und Additiven, die üblicherweise für die Verarbeitung eines Lackes für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden, überspritzt

30

35

1

und 30 min bei 130°C eingebrannt (Trockenfilmdicke 40 μ m).

5

Die Überzüge zeichnen sich durch guten Verlauf, gute Abdeckung der Struktur der Grundierung und gute Zwischenhaftung aus.

10 Weitere Daten und Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2:

Lack	1	2	3	4	5	6
15 Schichtdicke Füller (μ m)	35	35	35	35	35	35
Gitterschnitt nach DIN 53151 (Gt B)	0-1	0-1	0-1	0	1	0-1
VDA Steinschlag *						
1000 g/2 bar	2	3	3	3	1	2
Multischlagsprüfung mit Moränensplitt **	1	2	2	1	1	2
20 Einzelschlagprüfung nach DIN 55995 bei -23°C [mm ² /Rostgrad]	3/RO	2/RO	4/RO	2/RO	4/RO	3/RO

25 * Der Steinschlagtest wurde mit einem VDA-Steinschlagprüfgerät (Modell 508) durchgeführt (innerhalb von 20 s einmaliger Beschuß mit 1000 g Stahlschrot; Druck 2 bar). Die Bewertungsskala reicht von 1 (sehr gut) bis 10 (sehr schlecht).

30 ** Die Prüfung wurde mit dem Mercedes Benz Multischlaggerät durchgeführt. Beschuß mit 300 g Moränensplitt, Körnung 5-8 mm, Luftdruck 0,5 bar, Rohrdurchmesser 20 mm, Beschußabstand 200 mm, Beschußdauer 10 Sekunden. Die Bewertungsskala reicht von 0 (sehr gut) bis 5 (sehr schlecht).

35

1

5 Lack 7 wurde wie die Lacke 1 bis 6 eingestellt, appli-
ziert und eingebrannt. Als Substrat wurde eine Aluminium-
tafel (AL 99) eingesetzt. Anschließend wurde mit einem
handelsüblichen weißen Polyesterpulverlack, der mit Ti-
tandioxid pigmentiert war, überlackiert und 20 min bei
10 einem 500 Stunden Schwitzwasser- und Temperaturwechsel-
test unterzogen (84 Zyklen à 6 h im Klimaschrank wie
folgt: 1 h heizen von 23 auf 40°C, 1 h 40°C, 4 h absenken
auf 23°C. Relative Luftfeuchte immer 100 %). Nach dieser
Belastung war keine Blasenbildung zu beobachten und die
15 Gitterschnittprüfung ergab den Kennwert Gt 0 (DIN 53151
Gt B).

20

25

30

35

1

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Lackierung von Fahrzeugkarosserien,
bei dem
- (1) ein Elektrotauchlack appliziert und eingebrannt wird
- 10 (2) gegebenenfalls ein Steinschlagzwischengrund
appliziert und separat oder zusammen mit der in
Stufe (3) aufgetragenen Füllerschicht einge-
brannt wird
- 15 (3) ein Füller appliziert und eingebrannt wird und
- (4) eine ein- oder mehrschichtige Decklackierung
appliziert und eingebrannt wird,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß als Steinschlagzwischen-
grund und/oder Füller ein wäßriger Einbrennlack ein-
gesetzt wird, der als Bindemittel eine Kombination
aus
- 25 (A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Poly-
urethanharzes
- (B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Poly-
esterharzes und
- 30 (C) 8 bis 35 Gew.-% eines Aminoplastharzes
- enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) +
(B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente
35 (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmitt-
leres Molekulargewicht von 4000 bis 25.000 aufweist
und herstellbar ist, indem

- 1 (a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit ei-
nem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400
5 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Poly-
ester- und/oder Polyetherpolyolen
- (b) ein Polyisocyanat, oder ein Gemisch aus
Polyisocyanaten
- 10 (c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber
Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine
zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül
aufweist, oder ein Gemisch aus solchen
Verbindungen und gegebenenfalls
- 15 (d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen
enthaltende organische Verbindung mit einem
Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein
Gemisch aus solchen Verbindungen
- 20 miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reak-
tionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und
die Komponente (B) ein wasserverdünnbares Polyesterharz
ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25
bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise
25 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem
- (i) eine organische Verbindung mit mindestens drei
funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine
der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe
sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen
30 Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carb-
oxyl- und/oder Säureanhydridgruppen sein kön-
nen, wobei für eine Säureanhydridgruppe zwei
funktionelle Gruppen gezählt werden, oder Ge-
mische aus solchen organischen Verbindungen
- 35 (ii) eine cyclische Dicarbonsäure oder ein Gemisch
aus cyclischen Dicarbonsäuren

- 1
- (iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure
5 oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäuren
- (iv) ein Polyol bei dem mindestens ein α -C-Atom ein
sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied
10 in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist,
oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und
- (v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol,
oder ein Gemisch aus solchen Polyolen,
- 15 miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäurekomponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkomponente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Verhältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis 100 :
20 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 : 0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird.
- 25
2. Wäßrige Lacke, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Bindemittel eine Kombination aus
- (A) 40 bis 70 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyurethanharzes
30
- (B) 15 bis 40 Gew.-% eines wasserverdünnbaren Polyesterharzes und
- 35 (C) 8 bis 35 Gew.-% eines Aminoplastharzes

1

5

enthalten, wobei die Gewichtsprozentangaben auf (A) + (B) + (C) = 100 Gew.-% bezogen sind, die Komponente (A) eine Säurezahl von 10 bis 60 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 4000 bis 25000 aufweist und herstellbar ist, indem

10

(a) ein Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder ein Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen

15

(b) ein Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten

20

(c) eine Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und gegebenenfalls

25

(d) eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 40 bis 400, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen

30

miteinander umgesetzt werden und das entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise neutralisiert wird und die Komponente (B) ein wasserverdünnbare Polyesterharz ist, das eine Säurezahl von 20 bis 100, vorzugsweise 25 bis 45, eine Hydroxylzahl von 40 bis 150, vorzugsweise 50 bis 80 aufweist und herstellbar ist, indem

35

(i) eine organische Verbindung mit mindestens drei funktionellen Gruppen, wobei mindestens eine der funktionellen Gruppen eine Carboxylgruppe sein muß und die übrigen funktionellen Gruppen Hydroxyl- und/oder Amino- und/oder Carboxyl- und/oder Säureanhydrid-

- 1
gruppen sein können, wobei für eine Säurean-
hydridgruppe zwei funktionelle Gruppen gezählt
5 werden oder Gemische aus solchen organischen
Verbindungen
(ii) eine cyclische Dicarbonsäure, oder ein Gemisch
aus cyclischen Dicarbonsäuren
10 (iii) gegebenenfalls eine aliphatische Dicarbonsäure
oder ein Gemisch aus aliphatischen Dicarbonsäu-
ren
(iv) ein Polyol, bei dem mindestens ein α -C-Atom ein
15 sekundäres oder tertiäres C-Atom oder ein Glied
in einem kohlenstoffhaltigen Ringsystem ist,
oder ein Gemisch aus solchen Polyolen und
(v) gegebenenfalls ein von (iv) verschiedenes Polyol
20 oder ein Gemisch aus solchen Polyolen
miteinander umgesetzt werden, wobei die Carbonsäure-
komponente ((i) + (ii) + (iii)) und die Polyolkompo-
nente ((iv) + (v)) in einem molaren Verhältnis von
25 4 : 3 bis 8 : 7 eingesetzt werden, das molare Ver-
hältnis zwischen (i) + (ii) und (iii) 50 : 50 bis
100 : 0, vorzugsweise 75 : 25 beträgt und das molare
Verhältnis zwischen (iv) und (v) 40 : 60 bis 100 :
0, vorzugsweise 60 : 40 bis 100 : 0 beträgt und das
30 entstandene Reaktionsprodukt wenigstens teilweise
neutralisiert wird.
3. Verfahren oder Lacke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß (A) zu 50 bis 65 Gew.-%, (B) zu
35 20 bis 35 Gew.-% und (C) zu 10 bis 25 Gew.-% vor-
liegt.

1

4. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A)
5 eine Säurezahl von 20 bis 35 und ein zahlenmittleres
Molekulargewicht von 8000 bis 15000 aufweist.
5. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (i)
10 Trimellithsäure, Trimellithsäureanhydrid, Pyromel-
lithsäure oder Pyromellithsäureanhydrid eingesetzt
wird.
6. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (ii)
15 Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra-
hydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder deren
Anhydride eingesetzt werden.
7. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iii)
20 Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure oder deren
Anhydride eingesetzt werden.
8. Verfahren oder Lacke nach einem der Ansprüche 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (iv)
25 Neopentylglykol, 2-Ethyl-2-Butylpropandiol-1,3 oder
Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester eingesetzt
wird.

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/00110

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl ⁵ : B05D 7/16, C09D 175/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl ⁵	B05D; C09D	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
X	EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, see claims 1-5, 9-14	1-8
X	EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, see claims 1,10	1-8
X	EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 January 1989, see claim 5	1-8
X	EP, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, see claim 1	1-8
X	EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, see claims 1,5	1-8
X	WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 February 1990, see claims 1,2,10	1-8
./.		
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
22 April 1991 (22.04.91)	13 May 1991 (13.05.91)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	DE, A1, 3828157 (HOECHST AG) 22 February 1990, see page 4, line 41 - line 49, claims 1-4	1-8

Form PCT/ISA/210 (extra sheet) (January 1985)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 91/00110**

SA 43696

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 23/03/91. The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

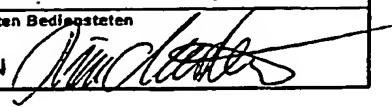
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0089497	28/09/83	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84
		US-A- 4558090	10/12/85
EP-A2- 0278394	17/08/88	DE-A- 3704350	25/08/88
		JP-A- 63202673	22/08/88
		US-A- 4977207	11/12/90
EP-A2- 0299148	18/01/89	AU-D- 1460088	20/10/88
		JP-A- 1045477	17/02/89
		US-A- 4791168	13/12/88
		ZA-A- 8802682	04/10/88
EP-A2- 0330139	30/08/89	AU-D- 3023689	24/08/89
		DE-C- 3805629	18/05/89
		JP-A- 2004870	09/01/90
		US-A- 4968536	06/11/90
EP-A2- 0339433	02/11/89	DE-A- 3813866	02/11/89
		EP-A- 0413704	27/02/91
		WO-A- 89/10387	02/11/89
WO-A1- 9001041	08/02/90	AU-D- 4041989	19/02/90
		DE-A- 3825278	01/02/90
		EP-A- 0355433	28/02/90
		EP-A- 0397806	22/11/90
DE-A1- 3828157	22/02/90	EP-A- 0355682	28/02/90
		JP-A- 2103276	16/04/90

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

EPO FORM P0479

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00110

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben.) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.5 B 05 D 7/16, C 09 D 175/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl.5	B 05 D; C 09 D	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Bet. Anspruch Nr. ¹³
X	EP, A2, 0089497 (BASF FARBEN + FASERN AKTIENGESELLSCHAFT) 28 September 1983, siehe Ansprüche 1-5,9-14 --	1-8
X	EP, A2, 0278394 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 17 August 1988, siehe Ansprüche 1,10 --	1-8
X	EP, A2, 0299148 (BASF CORPORATION) 18 Januar 1989, siehe Anspruch 5 --	1-8
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
22. April 1991		13. 05. 91
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		miss T. MORTENSEN 

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EF, A2, 0330139 (HERBERTS GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG) 30 August 1989, siehe Anspruch 1 --	1-8
X	EP, A2, 0339433 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 2 November 1989, siehe Ansprüche 1,5 --	1-8
X	WO, A1, 9001041 (BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT) 8 Februar 1990, siehe Ansprüche 1,2,10 --	1-8
X	DE, A1, 3828157 (HOECHST AG) 22 Februar 1990, siehe Seite 4, Zeile 41 - Zeile 49, Ansprüche 1-4 -- -----	1-8

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 91/00110**

SA 43696

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 23/03/91.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0089497	28/09/83	AU-B- 558198	22/01/87
		AU-D- 1170383	22/09/83
		CA-A- 1224586	21/07/87
		DE-A- 3210051	29/09/83
		JP-A- 58168664	05/10/83
		US-A- 4489135	18/12/84
		US-A- 4558090	10/12/85
EP-A2- 0278394	17/08/88	DE-A- 3704350	25/08/88
		JP-A- 63202673	22/08/88
		US-A- 4977207	11/12/90
EP-A2- 0299148	18/01/89	AU-D- 1460088	20/10/88
		JP-A- 1045477	17/02/89
		US-A- 4791168	13/12/88
		ZA-A- 8802682	04/10/88
EP-A2- 0330139	30/08/89	AU-D- 3023689	24/08/89
		DE-C- 3805629	18/05/89
		JP-A- 2004870	09/01/90
		US-A- 4968536	06/11/90
EP-A2- 0339433	02/11/89	DE-A- 3813866	02/11/89
		EP-A- 0413704	27/02/91
		WO-A- 89/10387	02/11/89
WO-A1- 9001041	08/02/90	AU-D- 4041989	19/02/90
		DE-A- 3825278	01/02/90
		EP-A- 0355433	28/02/90
		EP-A- 0397806	22/11/90
DE-A1- 3828157	22/02/90	EP-A- 0355682	28/02/90
		JP-A- 2103276	16/04/90

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0473